

Thermal and mechanical barrier layers for optical recording elements

Patent Number: ☐ [US4340655](#)
Publication date: 1982-07-20
Inventor(s): HOLLISTER KENNETH R; THOMAS HAROLD T
Applicant(s): EASTMAN KODAK CO
Requested Patent: ☐ [JP57027790](#)
Application Number: US19800160809 19800618
Priority Number(s): US19800160809 19800618
IPC Classification: G01D15/10; G11B7/24
EC Classification: [G11B7/24B5P](#)
Equivalents: CA1151868, DE3175294D, ☐ [EP0042307](#), [A3](#), [B1](#), JP1014879B

Abstract

Improved thermal and mechanical barrier layers coated on the recording layer of an optical recording element are disclosed. The improved layers comprise water-soluble polymers having a glass transition temperature when dry of at least 100 DEG C. and preferably at least 150 DEG C. These barrier layers are easily coated and do not significantly degrade the performance of the element. Optional layers such as spacer layers and topcoat layers coated on the barrier layers are also disclosed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

US 4,340,655

⑬ 日本国特許庁 (JP)
 ⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
 昭57-27790

⑯ Int. Cl.³
 B 41 M 5/26
 G 11 B 7/24
 G 11 C 13/04

識別記号

庁内整理番号
 6906-2H
 7247-5D
 7343-5B

⑰ 公開 昭和57年(1982)2月15日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑱ 光学記録素子

⑲ 特 願 昭56-94543

⑳ 出 願 昭56(1981)6月18日

優先権主張 ㉑ 1980年6月18日 ㉒ 米国(U.S.)
 ㉓ 160809

㉔ 発 明 者 ケネス・ロバート・ホリスター
 アメリカ合衆国ニューヨーク州
 ピッツフオード・カークレス・
 ロード77

㉕ 発 明 者 ハロルド・トッド・トーマス
 アメリカ合衆国ニューヨーク州
 ロチェスター市ウインターグリ
 ーン・ウエイ60

㉖ 出 願 人 イーストマン・コダック・カン
 パニー
 アメリカ合衆国ニューヨーク州
 14650 ロチェスター市ステート
 ・ストリート343

㉗ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

明 細 書

1. [発明の名称]

光学記録素子

2. [特許請求の範囲]

1) 支持体上に保持された熱変形し得る記録層および記録層の上に塗布された少なくとも1層の实质上透明な熱的および機械的降膜層からなり、該降膜層は少なくとも0.15 μm の厚さを有し、かつ乾燥時に少なくとも100℃のT_gを有する水性重合体であることを特徴とする光学記録素子。

2) 前記降膜層の重合体が、乾燥時に少なくとも150℃のT_gを有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の光学記録素子。

3) 前記降膜層の重合体が、ポリ(ナトリウム2-アクリルアミド-2-メチルプロペンサルホネート)；ポリ(2-メチル-1-ビニルイミダゾール)；ポリ(1-ビニルイミダゾール)；ポリ(メチレンサルホン酸、ナトリウム塩)またはポリ(アクリルアミド)から実質上なることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項のい

れかに記載の光学記録素子。

4) 前記降膜層の重合体が架橋されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の光学記録素子。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は熱的および機械的降膜層を有する光学記録素子に関する。本発明で使用される熱的および機械的降膜層は水性の塗布用組成物から塗布することができ、光学記録素子の記録層と相容性があり、かつ卓越した熱的および機械的降膜特性を有している。

記録層を熱的に変化させて情報を記録する素子(elements)は知られている。これらの素子は大量のデジタル情報を小面積に迅速に記録するため有用である。これらの素子は高い信号対雑音比(SNR)で読み出されるビデオ情報を光学的に記録する方法を与える。これらの素子に有用な記録層は多種多様である。たとえば、ビスマスおよびチタンの層のような薄い金属層がよいと言われている。真空蒸着された有機染料層、無機酸

物およびカルコゲン化合物も記録層として使用できると言われてきた。

光学記録素子への記録は、高エネルギー密度の放射 (radiation) のパルス化または変調されたビーム、普通はレーザービーム、によつて行なわれている。レーザービームは素子の記録層の表面にピン点を合わせられる。記録層はレーザービームからエネルギーを吸収し、これによつて層の小部分があるいは燃え、あるいは蒸発またはあるいはその他別の様式でこれらの部分から押し出される。熱変形性記録層上に光学記録をつくるこの技術は、通常この分野で「アブレーティブ・レコーディング」と呼ばれている。通常は、レーザービームと層との間、連続的な相対運動があり、レーザーはパルス化または変調されているので、押出の大きさの離散変形が層中につくられる。これらの変形の大きさおよび間隔が符号化 (encoded) 情報を構成する。このタイプの一つの素子は、この分野で通常「光学ビデオディスク」と呼ばれている。

は、熱を伝ふビームにより記録層中に生ずる熱を保留することである。

アブレーティブ型光学記録素子の記録層の上に塗布する熱的および機械的障壁層用として、多くの物質の使用が提案されてきた。バルトリニ (Barlini) 等は、米国国家安全庁に対する契約書 (Contract) MDA904-76-C-0429, 1977年8月 に関する最終報告書中の「光学記録用材料」の中で、広範な種類のオーバーコートされた材料を用いて行なつた実験の結果を報告している (米国特許第 4,101,907 号も参照)。有機、無機いずれの材質も使用可能な保護被覆材料として試験された。有機材料は、蒸着または無溶媒抽出法によつて適用できる疎水性の低分子重材料であつた。有機材料のうち2種類は、色りのある非透明性のフィルムであり、試験できなかつた。その他の有機材料は、記録層の上に蒸着した後結晶化し、試験できなかつた。試料の多くは熱的および記録層を含むことができず、その結果オーバーコート層の後退を生じ、さらにこのために、信

特開57-27790(2)

最近発見されたところによると、変形の結果として、記録層により実質上吸収されない読み出しビームを用いて読み出すことのできる情報が生ずる。読み出しビームが記録層により吸収されないため、より高い電力のレーザー読み出しビームを用いることができ、したがつて、比較的高い信号対雑音比のアウトプットを与える。これらの特長と有利性のある素子の記録層は、染料および結合剤、好ましくは有機溶剤可溶性結合剤、からなるものが最も多い。この種の記録素子は、欧州特許出願、公開番号第 3 262 号 (1979年8月8日) に記載されている。

アブレーティブ (触蝕性) 型光学記録素子の記録層の上に、熱的および機械的障壁層を与えることは公知である。この障壁層の目的は、傷み、汚れ、および指紋などの欠陥から記録層を保護することである。熱的および機械的障壁層の別の機能は、記録層から蒸発した物質が光学系その他の記録装置の構成部品上に析出するのを防ぐことである。熱的および機械的障壁層のさらに別の機能

号対雑音比が小さくなりかつ信号のドロップアウトが非常に増加した。やがて成功したといえる唯一の有機オーバーコートは融点の低い (88℃) 環状安息香酸エステルであつた。しかしながら、この最もよい有機材のオーバーコートでさえも、ブレイバックの際、信号対雑音比を著しく悪化させた (約 10 db)。試験したもう1つのオーバーコートは、RTV-615 の層であつた (RTV-615 はゼネラル・エレクトリック・コーポレーション製のシリコンゴムである)。このシリコンゴムでオーバーコートされたアブレーティブ型光学記録素子の記録特性は、オーバーコートしないディスクと比較して、ブレイバック時の信号対雑音比が実質的に低下していた。

バルトリニ等の開示した最も熱的および機械的障壁層は、蒸着した二酸化珪素であつた。しかしながら、この層でさえも、いくつかの問題を生ずる。たとえば、二酸化珪素障壁層は非常に脆く、自然に亀裂を生ずることがあり、このため種々の欠陥を生む。さらに、真空蒸着のときに二酸化珪

素の層の厚さを調節することは困難であり、厚さを調節するために特別の技術を採用する必要がある。さらにその上、あらかじめ形成した記録層、特に有機溶剤を用いて塗布した記録層の上に、二酸化珪素またはその他の耐火性物質を真空蒸着させることは高価につくばかりでなく、本規模な製造を行なう上で実用的でない。

Kasai 等の米国特許第 4,069,487 号には、記録のレーザービームによつて破壊されない保護層を有するアブレーティブ型光学記録素子が記載されている。有用な保護層は有機または無機のいずれかであり、パルトリニ等によつて有用であると記載されている二酸化珪素層を含んでいる。有用なものとして開示された有機重合体には、“溶剤蒸発固化型”のものもあれば、“酸硬化型”のものもある。“溶剤蒸発固化型”重合体の代表的なものとしては、エポキシ樹脂、アセチルセルロース樹脂、ポリ(ビニルクロライド)樹脂、ポリカーボネート樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、およびアクリル樹脂な

りを記録するために必要な電力をあまり大きく増加させることなく、また、プレイバック時の SNR を著しく減少させてもいけない。

アブレーティブ型光学記録素子すなわち熱的に変形し得る記録層を有する記録素子についての熱的および機械的障壁層の改善が絶えず必要とされてきたことは明らかである。これらの層が、たとえ高価な真空蒸着法などを必要とせず、容易かつ安価に塗布することができれば、非常に好ましいことである。熱的および機械的障壁層を、染料および有機溶剤可溶性結合剤からなる記録層の上に、記録層に有害な影響を与えることなく塗布することができれば、特に望ましいことである。

本発明は支持体上に熱変形性記録層および少なくとも 1 層の实质上透明な熱的および機械的障壁層をその記録層の上に塗布したもののからなる光学記録素子を提供するものであり、その特徴とするところは、前記障壁層が少なくとも 0.15 マイクロメートルの厚さを有し、軟化状態で少なくとも 100℃のガラス転移温度 (T_g) を有する水溶

特開 57-27790(3)

とがある。これらの樹脂はすべて、親水性であり、有機溶媒中においてのみ可溶性である。さらに、これらの群の範囲内に含まれる樹脂は広範多様な特性を有している。たとえば、アクリル樹脂もポリエステル樹脂も共に -45°C 以下またはそれ以下というほど低いガラス転移温度をもつことができる。この特許の実施例のどの一つも、出力信号の信号対雑音比に関して、記録された光学記録素子の任意のものの性能を開示していない。

他のタイプの記録素子を各種の保護材料でオーバーコートすることも知られている。このように、オーバーコートは、各種の光学記録素子および他のタイプの高情報密度素子たとえばキャパシタンス型ビデオディスクに施されてきた。これらのオーバーコートのたいていのものが有している特徴は、記録がつけられた後にオーバーコートがなされなければならないことである。これらのオーバーコートは、アブレーティブ型記録素子に対しては一般に使用できないことは容易にわかるであろう。アブレーティブ型素子のオーバーコートは情

性重合体からなることである。好ましくは、本発明の記録素子は、染料および有機溶剤可溶性結合剤からなる記録層の上に、前述の熱的および機械的障壁層を塗布したもののからなる。支持体が良好な熱伝導体である層すなわち反射層を有するときは、上述の障壁層を記録層と支持体との間に設けることが特に有用である。

本明細書に記載した熱的および機械的障壁層は、水溶性重合体材料からなっており、容易にかつ経済的に記録層の上に塗布することができる。そういう材料は強靱かつ柔軟な障壁層を与える。さらに本発明の素子は、保護障壁層を有しない素子に比べて、ほんの僅かの性能の低下を示すに過ぎない。たとえば、有効記録電力の増加は一般に約 1.5 のファクターであるに過ぎず、かつプレイバック SNR の減少は僅かに約 3 乃至 5 db に過ぎない。したがって、高い T_g の水溶性物質の障壁層は耐火性障壁層に類似の性能特性を示し、しかも塗布のための高価な費用も必要ではなく、また耐火性物質のような脆さという欠点もない。

多くの場合、記録層の最も外側の表面は記録層から十分な距離をもっていることが望ましい。引掻き、ダストおよび指紋などの表面欠陥によつて記録および読み出し操作が妨げられないからである。したがつて、本発明によつて、さらに保護層の上に塗布された透明な組成物のスペーサー層を有し、これによつて保護層とスペーサー層とを合わせた厚さが約0.1mmよりも大きくなるようにつくられた、上述のごとき記録素子が提供される。このスペーサー層は実質上水を透過させず、このため水溶性の熱的および機械的保護層に水が到達しそれにより層のガラス転移温度が低下することを回避できる点が好ましい。

本発明は、熱的および機械的保護層を有する改善された光学記録素子を提供する。“熱的保護層”とは、層が、記録工程で記録層中に生じた熱の脱れに抵抗することができることを意味する。“機械的保護層”とは、層が、記録工程で無傷、すなわち毀損されずに残り得ることを意味する。乾燥時に少なくとも100℃のT_gを有する水溶性重

合性中に好ましい保護層は、約150℃より高いT_gを有する重合体からなっている。この高いT_gは、限界電力必要値およびプレイバックS/N比に関して、さらに一層の改善を生む。

上述の熱的および機械的保護層は、実質上透明でなければならない。“透明である”とは層が、読み出し（reading）あるいは書き込み（writing）ビームの波長において、ほとんどあるいは全く吸収を有しないことを意味する。それはまたさらに、層がきれいにすんでいること（clear）、すなわち、結晶や線状表面のような傷を生ずる原因となる欠陥を実質上有していないことも意味する。

本発明の光学記録素子の熱的および機械的保護層は、記録時に破壊が回避されるに足るだけの厚さであればそれで十分である。こういった保護層が得られる厚さとして、通常0.15マイクロメートルのオーダーの厚さで十分である。もつと厚い水溶性の保護層も有用である。

熱的および機械的保護層に用いる有用な水溶性

特開57-27790(4)

合体の保護層は、これらの要求を満たす。

本発明の素子中の保護層として有用である重合体は水溶性でなければならない。“水溶性”とは、少なくとも約1重量%の重合体を含む塗布用の溶液をつくるために十分な量の重合体を水に溶解することが可能であることを意味する。本発明の目的を達するためには、もし重合体が塗布前に水溶性であれば有用であると考えることができる。したがつて、塗布後、たとえば架橋により不溶性にすることができる水溶性重合体は、上述の保護層に用いる上で有用である。

保護層は、乾燥時に100℃より高いT_gを有している重合体からなるものでなければならない。T_gはこの分野で公知の方法によつて測定される。ある種の可溶性重合体のT_gは、幾分、重合体の水含有量によつて変る。有用な保護層用の重合体は、乾燥時に100℃を超えるT_gを有していること、すなわち、実質上脱水あるいは乾燥した試料について測定されたときに上記のT_gを有していることが見いだされた。

重合体の中には、付加重合体および縮合重合体も含まれる。ホモポリマーおよびコポリマーのいずれも使用できる。これらの重合体は、水溶性または高いガラス転移温度という特性またはその両方を重合体に賦与する単量体から誘導される。各種の水溶性を賦与する、または高いT_gを賦与する単量体の混合物から誘導された重合体も有用である。重合体が上述の溶解度およびガラス転移温度に関する特性を与えるために十分な量の、水溶性賦与のための単量体から誘導された単位およびガラス転移温度賦与のための単量体から誘導された単位を含んでいる限り、重合体の残部はその他の単量体から誘導された単位であつてもよい。他の単量体から誘導された単位は、脆性、柔軟性、引張り強さおよび透明性のような他の特性を与えるために加えられるものであつてもよい。

下記の付加重合し得る単量体は、水溶性、高いT_gまたはそれらの両方を賦与するため重合体中に含まれている。ある種の単量体は酸の形で、あるいは塩の形で用いることができるが、一般

特開57-27790(6)

に塩の形の方が好ましい。何故なら、塩の形のものでは既して乾燥後の層の水への溶解度およびT_gを、酸の形のものに比較して、高めるからである。

2-エトキシカルボニルアクリル酸、ナトリウム塩；

4-アクリロイルオキソブタン-1-スルホン酸、ナトリウム塩；

4-アクリロイルオキシブタン-2-スルホン酸、ナトリウム塩；

アクリル酸；

シトラコン酸；

クロロフマル酸；

クロロマレイン酸；

α-クロロアクリル酸；

3-アクリロイルオキシプロピオン酸；

モノ-(2-アクリロイルオキシエチル)ホスフェート；

カリウム3-アクリロイルオキシプロピルホスフェート；

カリウム2-アクリロイルオキシエチルホスフェート；

4-1-ブチル-9-メチル-8-オキソ-7-オキサ-4-アザ-9-チセン-1-スルホン酸；

メタクリル酸；

リウム塩；

4-メタクリロイロキシブタン 2-スルホン酸、ナトリウム塩；

4-メタクリロイロキシブタン-1-スルホン酸、ナトリウム塩；

2-メタクリロイロキシエチル-1-スルホン酸、ナトリウム塩；

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸；

3-メタクリロイロキシプロパン-1-スルホン酸、亜鉛塩；

3-アクリロイロキシプロパン-1-スルホン酸、ナトリウム塩；

メタクリル酸、ナトリウム塩；

リチウムメタクリレート；

N-(3-(N-フェニルスルホニル-N-ソジオスルファモイル)フェニル)-アクリルアミド；

N-[2-(N-フェニルスルホニルスルファモイル)エチル]アクリルアミド；

N-[3-(N-メチルスルホニル-N-ソジオスルファモイル)ブチル]-メタクリルアミド；

モノ(2-メタクリロイロキシエチル)ホスフェート；

カリウム3-メタクリロイロキシプロピルホスフェート；

モノ(3-メタクリロイロキシプロピル)ホスフェート；

エチレン酸、ナトリウム塩；

フマル酸；

3-アクリルアミド-3-メチルブタン酸；

ビス(3-ソジオスルホプロピル)イタロネート；

イタコン酸；

マレイン酸；

メサコン酸；

2-アクリロイロキシエチル酸、ナトリウム塩；

2-メタクリロイロキシエチル酸、ナトリウム塩；

ビリジニウム2-メタクリロイロキシエチルサルフェート；

3-アクリルアミドプロパン-1-スルホン酸、カリウム塩；

アンモニウム、(8-メタクリロイロキシ-3,6-ジオキサオクテル)サルフェート；

0-ステレンスルホン酸、ナトリウム塩；

ピニルフェニルメチルスルホン酸、ナトリウム塩；

3-メタクリロイロキシプロパン-1-スルホン酸、ナトリウム塩；

N-(m-およびp-ビニルベンジル)イミノジ酸；

2-メタクリロイロキシエチル-1-スルホン酸；

アンモニウムp-ステレンスルホネート；

ナトリウム0-およびp-ステレンスルホネート；

カリウム0-およびp-ステレンスルホネート；

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ナトリウム塩；

N-(3-アクリルアミドプロピル)アンモニウムメタクリレート；

N-(2-メタクリロイロキシエチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムD-トルエンスルホネート；

1,2-ジメチル-5-ビニルビリジニウムメトサルフェート；

N-(2-メタクリロイロキシエチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムプロマイド；

N-(2-メタクリロイロキシエチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド；

N-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイロキシプロピル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムサルフェート；

N-(2-メタクリロイロキシエチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムメトサルフェート；

特開昭57-27790(6)

リメチルアンモニウムナイトレート;
 N-(2-メタクリロイロキシエチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムホスフェート;
 N-(2-メタクリロイロキシエチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムメトサルファート;
 N-(2-ヒドロキシ-8-メタクリロイロキシプロピル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド;
 N-ビニルベンジル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド;
 N-(3-アクリルアミド-3-メチルプロピル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムメトサルファート;
 3-メチル-1-ビニルイミダゾリウムメトサルファート;
 N-(3-メタクリルアミドプロピル)-N-ベンジル-N,N-ジメチルアンモニウムクロライド;
 N-(3-メタクリルアミドプロピル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド;
 N-(2-アクリロイロキシエチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムメトサルファート;
 N-ベンジル-N-(2-メタクリロイロキシエチル)-N,N-ジメチルアンモニウムクロライド;

ライド;
 N-(3-アミノプロピル)メタクリルアミドハイドロクロライド;
 N-(2-アミノ-2-メチルプロピル)メタクリルアミド、メタクリル酸塩;
 アクリロニトリル;
 N,N-ジメチルメタクリルアミド;
 N-メチルアクリルアミド;
 2-クレイドエチルビニルエーテル;
 N-メタクリロイル-N'-クレイドアセチルヒドラジン;
 N-ビニル-N'-(2-ヒドロキシエチル)エタレンジアミド;
 2-メチル-5-ビニルピリジン;
 2-ビニルピリジン;
 4-ビニルピリジン;
 N-イソプロピルメタクリルアミド;
 N,N-ジメチルアクリルアミド;

架橋は被覆用として有用な重合体の水に対する相溶性を減少させる;しかしながら、被覆後に重

4,4,9-トリメチル-8-オキソ-7-オキサ-4-アゾニア-9-デセン-1-スルホネート;
 3-(2-メチル-5-ビニルピリジニオ)プロピルスルホネート;
 アクリルアミド;
 N-メタクリロイル-N'-タリルヒドラジンハイドロクロライド;
 N-メチル-2-アミノエチルメタクリレートハイドロクロライド;
 N-ノチロールアクリルアミド;
 N-(m-およびp-ビニルベンジル)-N,N-ジメチルアミン;
 2-フェニル-1-ビニルイミダゾール;
 N-イソプロピルアクリルアミド;
 2-メチル-1-ビニルイミダゾール;
 1-ビニルイミダゾール;
 N-メチルメタクリルアミド;
 メタクリルアミド;
 マレイミド;
 N-(2-アミノエチル)メタクリルアミドハイドロクロ

合体を架橋剤を用いて架橋させると、被覆層のTgを有利に高めることが多い。複素環式窒素含有重合体の多くは、被覆後に金属イオンによる処理によつて、架橋させることができる。たとえば、ポリ(2-メチル-1-ビニル-イミダゾール)は、被覆後に亜鉛イオンによつて架橋される。重合体は、所望によつては、架橋可能であるか、または“硬化できる”基を有する単量体を有している。好ましくは、そういった単量体の30%未満が、本発明において有用の付加重合体中に含まれている。そういった架橋可能な単量体の例として、次のものがある:

アクリロイルアセトン;
 2-アセトアセトキシプロピルメタクリレート;
 N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド;
 m-メタクリルアミドフェノール;
 m-アクリルアミドフェノール;
 N-(メタクリロイルオキシエチル)アセトアセトアミド;
 2-アセトアセトキシエチルメタクリレート;
 N-(3-アセトアセトミドプロピル)メタクリルアミド;

N-シアノアセチル-N'-メタクリロイルヒドラジン;
グリシジルメタクリレート;
グリシジルアクリレート;

本発明に従って使用する融的および機械的降強層として有用な水溶性、かつ高いT_gを有する付加重合体の代表例を下記に示す:

ポリ(アクリル酸);
ポリ(ナトリウムアクリレート);
ポリ(メタクリル酸);
ポリ(ナトリウムメタクリレート);
ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸, ナトリウム塩);
ポリ(ステレンスルホン酸, ナトリウム塩);
ポリ(2-スルホエチルメタクリレート, ナトリウム塩);
ポリ(3-アクリロイロキシプロパン-1-スルホン酸, ナトリウム塩);
ポリ(2-メチル-1-ビニルイミダゾール);
ポリ(1-ビニルイミダゾール);
ポリ(アクリルアミド);

ナトリウム塩);
ポリ(2-メタクリロイロキシエチル硫酸, ナトリウム塩);
ポリ[N-(3-(N-フェニルメルカニル-N-ソジオスルファモイル)-フェニル]アクリルアミド];
ポリ[N-(3-(N-メチルスルホニル-N-ソジオスルファモイル)-フェニル]メタクリルアミド];
ポリ(アンモニウムp-ステレンスルホネート);
ポリ[N-(2-メタクリロイロキシエチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムp-トルエンスルホネート];
ポリ(1,2-ジメチル-5-ビニルピリジニウムメトサルフェート);
ポリ(N-ビニルベンジル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド);
ポリ(3-メチル-1-ビニルイミダゾリウムメトサルフェート);
ポリ[N-(2-アクリロイロキシエチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムメトサルフェート];
ポリ[N-(2-メタクリロイロキシエチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムメトサルフェート];

特開57-27790(7)

ポリ(3-(2-メチル-5-ビニルピリジニオ)プロピルメルホネート);
ポリ(3-メチル-1-ビニルイミダゾリウムメトサルフェート);
ポリ(1-ビニルイミダゾール-コ-アクリル酸)(1:2)重量比;
ポリ[N-(2-メタクリロイロキシエチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド];
ポリ[1-ビニルイミダゾール-コ-3-(2-ヒドロキシエチル)-1-ビニルイミダゾリウムクロライド](75/25)重量比;
ポリ(2-メチル-1-ビニルイミダゾール-コ-3-ベンジル-2-メチル-1-ビニルイミダゾリウムクロライド)(50/50)重量比;
ポリ(アクリルアミド-コ-2-メチル-1-ビニルイミダゾール)(50/50)重量比;
ポリ(カリウム2-アクリロイロキシエチルホスフェート);
ポリ(エチレン硫酸, ナトリウム塩);
ポリ(ビニルフェニルメタンスルホン酸, ナトリウム塩);
ポリ(4-メタクリロイロキシプロパン-1-スルホン酸,

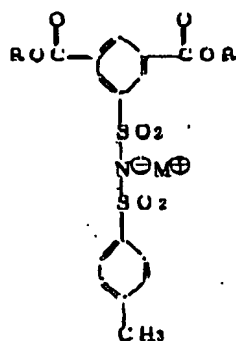
-ジメチル-N-ベンジルアンモニウムクロライド);
ポリ(N-メチロールアクリルアミド-コ-2-メチル-1-ビニルイミダゾール)(25/75)重量比;
ポリ(ナトリウム2-アクリルアミド-2-メチルプロパン-1-スルホネート-コ-N-イソプロピルアクリルアミド)(1/1)重量比;
ポリ(メタクリルアミド-コ-ナトリウムメタクリレート)(1/1)重量比;
ポリ(1-(2-アミノ-2-メチルプロピル)メタクリルアミド, メタクリル酸塩);
ポリ[N-(2-アクリロイロキシエチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド-コ-2-メチル-5-ビニルピリジン](2/1)重量比;
ポリ(アクリロニトリル-コ-ナトリウムアクリレート)(30/70)重量比;
ポリ(2-アセトアセトキシエチルメタクリレート-コ-N-イソプロピルアクリルアミド-コ-ナトリウムアクリレート)(30/70)重量比;

ウA2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート)(10/45/45)重量比;
ポリ(m-アクリルアミドフェノール-2-ノチル-1-ピルイミダゾール)(15/85)重量比;

ポリ[アクリルアミド-コ-N-(3-アセトアセタミドプロピル)アクリルアミド-コ-ナトリウム2-アクリルアミド-2-ノチルプロパン-1-スルホネート](70/25/5)重量比;

ポリ(グリシジルアクリレート-コ-ナトリウム-3-アクリロイロキシプロピル-1-スルホネート)(7.5/92.5)重量比;

ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアミドおよび混合ポリエステルアミドなどの融合重合体は、付加重合体よりも高いガラス転位温度を有することが多い。水溶性を与えるためにポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート等に含ませることのできる単量体には、下記の構造式を有する単量体がある:



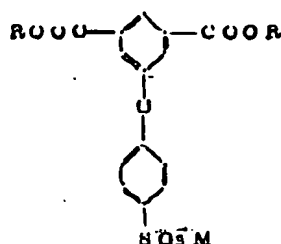
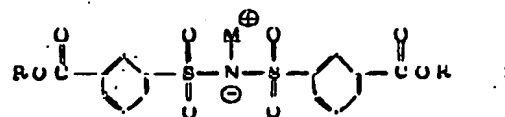
ただし、上記式中:

Mはアンモニウムまたは1価の金属であり、

各Rは水素、アルキル、アリールまたはハロゲンである。

高いT_gを持たせるために有用な融合重合体中に含ませることのできる単量体には、芳香族ジオールおよび芳香族ジカルボン酸またはそれらと機能的に同等のもの、たとえばハライド、エステルまたは無水物、すなわちたとえばフタル酸、イ

特開257-27790(B)



および

ソフェール酸およびテフタル酸がある。特に有効な単量体は、米国特許第4,190,446号第5欄第19行第8欄第43行に記載されている単量体である。

本発明に有用な融合重合体の代表的なものとして次のものがある:

ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレン 3,3'-ジジオキシノジスルホニルジベンゾエート);

ポリ[4,4'-(ヘキサヒドロ-4,7-メチノインゲン-5-イリデン)-ジフェニレン 5-ジジオニルホ-1,3-フェニレンジカーボキシレート];

ポリ(1,8-ジメチルキサンテリウム-3,6-ジイクロライドテフタレート);

ポリ[1,1'-スピロビインダン-5,5'-イレン5-(N-ボクサノ-9-トリルニルホニルアミドスルホニル)-1,3-ベンゼンジカーボキシレート];

ポリ[4,4'-イソプロピリデンジフェニレン 3,3'-ジジオキシノジスルホニルジベンゾエート-コ-テフタレート(75:25)];

ポリ[4,4'-イソプロピリデンビス(3,5-ジメ

ロフエニレン) 5-(4-ソジオスルホフエニレン)-1,3-ジベンゾエート];

ポリ[4,4'-イソプロピリデンビス(3,5-ジメチル
ルフエニレン-コ-4,4'-(ヘキサヒドロ-4,7-メチノインゲン-5-イリデン)-ジフエニ
レン(50:50)5,3'-ソジオイミノスル
ホニルジベンゾエート-コ-5-ソジオスルホ-
-1,3フエニレンジカーボキシレート(50:
50)].

上述の水溶性重合体からなる熱的および機械的
障壁層は、広範な種類の技術によつて塗布するこ
とができる。有用な方法には、スプレー塗布、エ
ア・ナイフ塗布、回転塗布、ドクター・ブレード
塗布およびユライド・ホットバー塗布などがある。
塗布後、通常は温度を高めて、障壁層を乾燥させ
る。乾燥させ、かつもし必要ならば乗置させた層
は、100℃より高いガラス転移温度を有してい
なければならない。ある種の水溶性重合体につい
てこのガラス転移温度を得るためには、乾燥工程

後に記載されているものごとときカルコグナイド
もある。

好ましい記録層は染料および結合剤を含む層で
ある。そういった層は、20より大きい吸光ファ
クター(absorption factor)を有するこ
とが必要である。特に好ましいものは、染料およ
び結合剤が有機溶剤に可溶であるような層である。
そういった層は、容易かつ経済的に塗布すること
ができる。"吸光ファクター"は、染料および結
合剤を含む層中の染料の吸光係数(extinction
coefficient)をその染料の分子量で除く。
さらに、塗布層中に占める同染料の重量百分率
をもとに算出される。この種の層の上に、高エネ
ルギー密度放射のビームを用いて記録が行なわれ
るときは、記録層によつて著しく吸収されない高
エネルギー密度放射のビームによつて読み出すこ
とのできる変形パターンが形成される。そういった
記録層の上に熱的および機械的障壁層を配置す
れば、適切な変形パターンの形成が妨げられると
人は考えたであろう。しかしながら、意外にも、

特開昭57-27790(9)

で実質的な量の水を除去することが必要である。
普通、乾燥した層は4重量百分率の水分を有して
いる。

本発明の光学記録素子の熱的および機械的障壁
層は、素子の熱変形光学記録層(1層または数層)
の上に塗布される。熱変形性の層とは、レーザー
・ビームのような高エネルギー密度の放射のビー
ムにさらされたときに熱的変形を受けることので
きる任意の層のことである。変形は、当該技術上
の言葉で、ピット(pits)、クレーター
(craters)、くぼみ(depressions) およ
びキャビティー(cavities)などと呼ばれてい
る。有用な層としては、ビスマス、ロジウム、ア
タンおよび白金などの金属の薄い真空蒸着層があ
る。真空蒸着した染料の層、たとえば1980年
2月26日にSpongに許与された米国特許第
4,190,843号に記載されたもの、なども使用
できる。2層または3層の光学的干渉フィルムも
使用できる。使用できる記録層としては、さらに
Koozi等に許与された米国特許第4,069,487

水溶性かつ高いT_gを有する重合体の熱的および
機械的障壁層は、この種の変形パターンの形成を
妨げないことがわかった。高い吸光ファクターを
有する記録層を持つ光学記録素子は、Thomoe
およびWrobelによつて、欧州特許出願、公告
第3262号(1979年8月8日)に記載されて
いる。

本発明の光学記録素子を読み取る方式が何であ
るかによつて、素子の支持体は反射性のものでも
よいし透明のものでもよい。反射性支持体を用い
る場合は、支持体の両側を任意に反射性とするこ
とができ、記録層は、それと一体化されている熱
的および機械的障壁層と共に、支持体の各面に塗
布される。支持体自体は、ガラス、自己支持性プ
ラスチックたとえばポリ(エチレンテレフタレート)、
セルロースアセテート、ポリ(メチルメタ
クリレート)、ポリ(ビニルクロライド)および
ポリスチレン、あるいはアルミナを含むものと
金属などを含めた各種材質のものを使用できる。記
録時における支持体の変形を避けるため、支持体

は比較的高い融点を有するものであることが望ましい。支持体は、記録-プレイバック工程における雑音とドロップ・アワトを最少にするための必要に溶れかであることが望ましい。好ましくは支持体には、反射面およびその他の前述の光学記録素子の防層を塗布する前に平滑化層が塗布される。

平滑化層に用いられる組成物は、低粘度の重合可能な流体であることが好ましく、このような流体が支持体の表面に塗布される。塗布した後、この流体を重合すると、支持体表面にきめの微少な表面が生ずる。次にこの支持体の平滑化した表面の上にアルミニウムを蒸着させるなどして、平滑面の上に真空中で金属を析出させて反射性の支持体にする。好ましい具体例では、重合可能な流体は光重合することのできる単量体あるいは溶剤を含まない単量体混合物からなる。使用できる重合可能な流体は、米国特許第4,092,173号および同第4,171,979号に記載されている。

熱的および機械的障壁層は、任意に、スペーサー

より上げることができる。

スペーサー層または障壁層の上に、必要に応じてトップコート層を上塗りし、所望の特性を有する最外部の層を与えるようにすることもできる。たとえば、スペーサー層または障壁層の上に、任意に、帯電防止層を塗布することができる。有用な帯電防止層の例としては、塩化物、硫酸塩およびこれに類する水溶性塩のような可溶性の塩を含む層；Trevoyにより米国特許第3,245,833号および同第3,248,451号に記載されているものごとき不溶性有機塩を含む層；KelleyおよびCampbellによつて米国特許第4,070,189号に記載されているものごときイオン性の基を有する重合体の層；などがあるが、これらは、ほんの一部を例示するものである。最外部のトップコート層には、必要に応じて、他の添加剤たとえば難燃抵抗を与えるためのワックユや静電気の蓄積を減じるための添加剤を含ませることができる。

熱的および機械的障壁層；スペーサー層および

特開57-27790(10)

層によつてオーバーコートされる。スペーサー層の役割は、素子の面上にある種々の欠陥を、記録およびプレイバック・ビームの焦点面から遠ざけることである。本発明の熱的および機械的障壁層は薄い層として塗布することにより、この機能を単一のオーバーコート層が持つようにすることもできるが、障壁層に水不透透性の重合体層をオーバーコートして、素子が、置かれた環境内の湿度の影響に対して抵抗力をもつようにすることが好ましい。さらに、スペーサー層は、他の必要な表面特性のために最適化されることができる。特に有用なスペーサー層としては、水不透透性の重合体たとえば、塩化ポリインゴレン、ポリ(ブタレン)、ネオプレン、R.T.V. (商標)シリコン類、細粒脂肪族ポリオレフィン類および光硬化し得る単量体および重合体組成物などがある。スペーサー層は単一の操作で塗布して、障壁層とスペーサー層との組合せた厚さが、少なくとも約0.1μmとなるようにすることもできるし、あるいは、薄い層々何層も連続的に塗布して薄いスペーサー層をつ

／またはトップコート層には、酸化防止剤、UV吸収剤、コーティングエイドおよび硬膜剤なども含まれることができる。

第1図は本発明の範囲に属する光学記録素子を示す。図中の10は支持体であり、この上に光学記録層20および熱的、機械的障壁層30が塗布されている。この実例では、支持体10は實質上透明であり、素子に記録が与えられた後は、熱的、機械的障壁層、記録層および支持体を通過してセンサー（図示されていない）に連する読みとりビーム（reading beam）を通すことによつて、素子からの記録を読みとることができる。

第2図は、本発明の別の光学記録素子を示す。この記録素子は、支持体と記録層との間に反射層12があること、および障壁層の上にスペーサー層32があること以外は、第1図の素子と同様のものである。この素子に記録が行われた後、読み出しビームを、スペーサー層32、熱的・機械的障壁層30および記録層20を通過するように通して、記録を読み出す。読み出しビームは反射

層12で反射され、支持体上の上述の諸層と同じ側へ配置された検波器（図示されていない）によって検出される。

第3図は、さらに別の本発明の記録素子を示す。先に述べた種々の層に加えて、支持体と反射層12との間に平滑化層14が設けられており、かつ最外側は、たとえば帯電防止剤を含むトップコート層34が設けられている。

第4図は、さらに別の本発明の記録素子を示すものである。この素子では、熱的・機械的障壁層30および30'が、記録層20を隔てて配置されている。記録層の上に塗布されている熱的・機械的障壁層30のほか、記録層20と反射層12との間に、第2の熱的・機械的障壁層30'が塗布されている。この第2の熱的・機械的障壁層30'は、記録層20から反射層12への熱損失を最小にし、記録過程で反射層12に伝達された熱による支持体10の損傷を防止する。

これらの図は各層の一般的な構成と配置を要約しただけが目的であつて、各層が一定の比率で

塗布した表面活性化用組成物に、3000-Wのワットのパルス化したキセノンアーク灯を、45.7cmの距離から4分間照射して硬化を促させることにより、表面平滑層をつくつた。

この表面平滑層の上に、真空蒸着法により、アルミニウムの0.05マイクロメートル厚の反射層を設けた。

この反射層の上に、回転塗布により、すなわち同反射層上へ、染料と結合剤とを含む組成物を低いrpmでフラツディングした後、塗布層を約1300rpmでレベリングすることにより、記録層をつくつた。用いた染料および結合剤含有組成物は、1gのセルロースナイトレートおよび1gの染料（ナリチン）シクロペンタノンを溶解することによりつくつた。乾燥すると、この差硬記録素子は、直ちに使用できる状態となり、あるいはその上へオーバーコートすることができる状態になつた。

特開57-27790(11)

略記されているわけではないということは、容易に理解されることと思う。

下記に実施例を示す。

次の方法により、差硬記録素子をつくつた。

110mm直径の円形のガラス基材に、表面平滑化剤組成物を回転塗布した。この塗布は、80-100rpmで平滑化剤組成物をガラス基材上にフラツティング(flooding)した後、速度を500rpmに上げて塗布層のレベリング(leveling)を行なう方法によつて行なつた。用いた表面平滑化剤組成物の組成は次の通りであつた。

ベンジエリスリトール ナトラアクリレート	20g
低粘度クレタレンアクリレートモノマー	
(UV-硬化性トップコート874-G-200 TM , Fuller U'Brien Corp)	20g
2-エトキシエタノール	60g
ターピン増感剤組成物	3g
表面活性剤	3滴

実施例 1

前述の方法でつくつた差硬記録素子に、ポリ(2-メチル-1-ビニルイミダゾール)の9.2%水溶液を、240rpmで回転するディスク上へと回転塗布することにより、本発明の熱的・機械的障壁層で保護された記録素子をつくつた。こうしてできた層の厚さは、乾燥後で0.15マイクロメートルであつた。

実施例 2

実施例1のようにつくつた記録層に、キシレン中環化ポリイソブレン(ヒド1)8.4%の溶液を240rpmで回転塗布して、熱的・機械的障壁層で保護され、かつ環化ポリイソブレンのスペーサー層をオーバーコートされた記録素子をつくつた。スペーサー層の厚さは乾燥後で約2μmであつた。

実施例 3

実施例2でつくつた記録素子上に、光硬化性組成物を335rpmで回転塗布して約0.13mm厚の層とすることにより、熱的・機械的障壁層で保護

され、硬化ポリイソブレンのスペーサー層で第一のオーバーコートがされ、かつその上に光硬化したトップコート層をさらに塗布された記録素子をつくった。この層は、発光層を、3000 Wのバルス化されたキセノン・アーク灯で、30.5 cmの距離で80秒間さらすことにより硬化された。

用いた光硬化性組成物の組成は次のようなものであった。

	重量%
(a)カーボル X8-1030-47 TM クレタンポリマー (Cargill, Inc.)	65.0
(b)クレタン 788 TM クレタンポリマー (Thiokol Chem Corp)	12.9
(c)ケムリン 100 TM モノマー (Witco Chemical Co.)	8.6
(d)ヘキサメチレンジアクリレート	9.5
(e)4,4'-ビス(クロロメチル)ベンゾフェノン	3.8

素子が1800 rpmで回転しているとき、開口数NA=0.925でフォーカスされたアルゴン

クリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート)であつたことを除き、実施例1と同じことをくり返した。電力要求および記録素子の読み出しにおけるSNRは、実施例1と同様であつた。

比較例

前述の基礎記録素子に、8- μ m厚の硬化ポリイソブレンの層をオーバーコートした。等々込み電力1250 mw以下では、読み出しにおけるSNRは20 dbより小であつた。

4. [図面の簡単な説明]

第1図乃至第4図は、本発明の各種の記録素子の実施例を横断面によつて示すものである。図中の記号は次のものをそれぞれ表わしている。

- 10……支持体
- 20……光学記録層
- 30……熱的・機械的障壁層
- 32……スペーサー層
- 12……反射層
- 34……トップコート層
- 14……平滑化層

特開57-27790(12)

-イオン・レーザー光線(488nm)を用いて記録層に情報を記録することによつて、基礎記録素子および実施1-3の記録素子について評価を行なつた。各素子について、いろいろな電力レベルが用いられた。記録された情報は、同様にフォーカスされたヘリウム-ネオン・レーザー光線(633nm)を用いて、読み出しされた。各試料についての読み出しのSNRは下表表示する通りである。

試 料	記録ビーム電力				
	400	600	800	1000	1250
基 礎 素 子	44	50	51	53	
実施例1の素子	34	39	46	49	50
実施例2の素子	34	38	43	49	49
実施例3の素子	36	45	47	48	49

実施例 4

熱的・機械的障壁層がポリ(ナトリウム2-ア

30'……図2の熱的・機械的障壁層

(以上)

特許出願人 イーストマン・コダック・カンパニー

代理人 井理士 湯 淺 恭 三
(外2名)

Patent 57-27790(13)

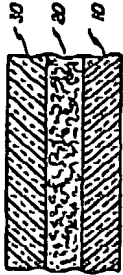


FIG. 1

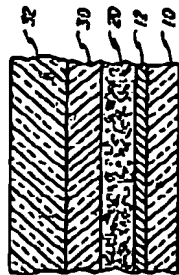


FIG. 2

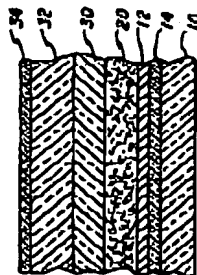


FIG. 3

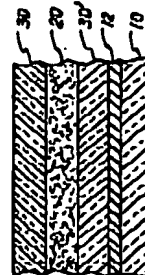


FIG. 4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.